

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-060368

(43)Date of publication of application : 05.03.1996

(51)Int.CI.

C23C 16/44
C23F 4/00
H01L 21/3065
H01L 21/304

(21)Application number : 06-196936

(71)Applicant : CENTRAL GLASS CO LTD

(22)Date of filing : 22.08.1994

(72)Inventor : MORI ISAMU
FUJII TADASHI
NAKAGAWA SHINSUKE

(54) CLEANING GAS FOR FILM FORMING DEVICE AND CLEANING METHOD

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide gas for cleaning off silicon, silicon nitride and tungsten deposited on a film forming device, a jig, a pipe line or the like and to provide the cleaning method.

CONSTITUTION: The gas made by mixing at least one or more kinds of 1-50vol.% F₂, ClF₃, BrF₃ and BrF₅ with CF₃ or C₂F₆ is used for cleaning, particularly for plasmaless cleaning at 20-500° C. As a result, the sidewall of a reactor or the inside of the pipe line is also cleaned.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 18.02.1997

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3025156

[Date of registration] 21.01.2000

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japanese Patent Office

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-60368

(43) 公開日 平成8年(1996)3月5日

(51) Int.Cl. [®]	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 23 C 16/44		J		
C 23 F 4/00		E 9352-4K		
H 01 L 21/3065 21/304	3 4 1	D	H 01 L 21/ 302	N 審査請求 未請求 請求項の数 3 OL (全 5 頁)
(21) 出願番号	特願平6-196936		(71) 出願人	000002200 セントラル硝子株式会社 山口県宇部市大字沖宇部5253番地
(22) 出願日	平成6年(1994)8月22日		(72) 発明者	毛利 勇 山口県宇部市大字沖宇部5253番地 セントラル硝子株式会社宇部研究所内
			(72) 発明者	藤井 正 山口県宇部市大字沖宇部5253番地 セントラル硝子株式会社宇部研究所内
			(72) 発明者	中川 伸介 山口県宇部市大字沖宇部5253番地 セントラル硝子株式会社宇部研究所内
			(74) 代理人	弁理士 坂本 栄一

(54) 【発明の名称】 成膜装置のクリーニングガスおよびクリーニング方法

(57) 【要約】

【目的】 成膜装置、治具、配管等に堆積した珪素、窒化珪素、タンクステンをクリーニングするガスおよびそのクリーニング方法を提供する。

【構成】 CF₄ または C₂F₆ に 1~50 v/o 1% の F₂、ClF₃、BrF₃、BrF₅ のうち少なくとも 1 種以上を混合せしめたガスで、これを用いてクリーニングし、特に、20~500°C の温度範囲でプラズマレスクリーニングする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 硅素、窒化硅素、タンゲステンを成膜する装置の堆積物を除去するために、 C_2F_6 または C_2F_4 に $0.1\sim50\text{ vol\%}$ の F_2 、 C_1F_3 、 BrF_3 、 BrF_5 のうち少なくとも1種以上を混合せしめたことを特徴とするクリーニングガス。

【請求項2】 硅素、窒化硅素、タンゲステンを成膜する装置の堆積物を除去するために、 C_2F_6 または C_2F_4 に $0.1\sim50\text{ vol\%}$ の F_2 、 C_1F_3 、 BrF_3 、 BrF_5 のうち少なくとも1種以上を混合せしめたクリーニングガスを用いることを特徴とするクリーニング方法。

【請求項3】 硅素、窒化硅素、タンゲステンを成膜する装置の堆積物を除去するために、 C_2F_6 または C_2F_4 に $0.1\sim50\text{ vol\%}$ の F_2 、 C_1F_3 、 BrF_3 、 BrF_5 のうち少なくとも1種以上を混合せしめたクリーニングガスを $20\sim500^\circ\text{C}$ の温度範囲で用いることを特徴とするプラズマレスクリーニング方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、半導体、TFT、超硬材料等の分野において、CVD等により硅素、窒化硅素、タンゲステン等を成膜する装置に堆積する不要膜状物をクリーニングするためのクリーニングガスおよびクリーニング方法に関する。

【0002】

【従来の技術および解決すべき問題点】 硅素や窒化硅素等を成膜すると装置内部には膜状や粉体状の硅素、窒化硅素等が堆積する。これらは、剥がれを起こし製品となる膜に取り込まれ、汚染原因となるため隨時クリーニングする必要がある。これらのクリーニングにおいて C_2F_6 、 C_2F_4 に酸素や塩素を添加したガスでプラズマクリーニングする方法（特開昭53-7549号、特開昭63-260031号、特開昭64-87773号等）があり、プラズマ領域内にある膜状、粉状のクリーニング対象物は除去できるが、プラズマ領域外にあるものはクリーニングできない。さらに、窒化硅素や硅素をクリーニングした場合において、 N_2 でクリーニングガスを希釈した場合などは硅フッ化アンモニウムやフッ化炭素の粉体が生成し、クリーニングそのものが二次的に汚染物を生成する原因となる。

【0003】

【問題点を解決するための手段】 本発明者らは鋭意検討の結果、当該装置を C_2F_6 、 C_2F_4 に F_2 、 C_1F_3 、 BrF_3 、 BrF_5 を混合したガスでプラズマクリーニングまたはプラズマレスクリーニングすることにより、プラズマ領域内外にあるクリーニング対象物を除去するとともに前述した二次的な汚染物を生成することなくクリーニングできることを見いたした。

【0004】 すなわち本発明は、硅素、窒化硅素、タン

ゲステンを成膜する装置の堆積物を除去するために、 C_2F_4 または C_2F_6 に $0.1\sim50\text{ vol\%}$ の F_2 、 C_1F_3 、 BrF_3 、 BrF_5 のうち少なくとも1種以上を混合せしめたクリーニングガスで、これを用いてプラズマクリーニングする方法、および $20\sim500^\circ\text{C}$ の温度範囲でプラズマレスクリーニングする方法を提供するものである。

【0005】 本発明において、 F_2 、 C_1F_3 、 BrF_3 、 BrF_5 は配管中で混合してもかまわないが、 F_2 に関してはポンベ中で予め C_2F_6 、 C_2F_4 と混合したガスを用いても良い。さらに、必要に応じて O_2 を添加したり N_2 で希釈して用いても良い。 F_2 、 C_1F_3 、 BrF_3 、 BrF_5 の添加量は二次的副生物の抑制のためにはなるべく多い方が好ましいが、このように活性なガスをプラズマ中で更に活性化させて用いると、プラズマ雰囲気にある装置材料の損傷の恐れがあるため好ましくなく、あまり添加量が少ないと効果が少なく好ましくない。従って、混合量はクリーニングガス量の $0.1\sim50\text{ vol\%}$ 、更に好ましくは $1\sim20\text{ vol\%}$ の範囲が好ましい。また、 C_2F_6 に添加する場合、活性ガス量があまり多いと C_2F_6 の一部と反応し、 C_2F_6 の分解が進み C_2F_4 を生成するがクリーニングの効果には影響しない。クリーニングする圧力は、プラズマを生成可能な範囲であれば特に限定されない。

【0006】 また、プラズマを使用しない場合、前述のガス組成物を $20\sim500^\circ\text{C}$ の温度範囲で接触反応させることにより除去することができる。反応温度が、 20°C 未満だと反応速度が遅く、 500°C を越えると装置の腐食の問題と特に C_2F_6 の場合活性ガスとの反応が起こり反応装置内の急激な圧力上昇が起こるため好ましくない。より好ましくは $100\sim400^\circ\text{C}$ の温度範囲が最適である。

【0007】

【実施例】 以下実施例により本発明を詳細に述べるが、係る実施例に限定されるものではない。

【0008】 比較例1

シランを原料とした平行平板型プラズマCVD（基板温度 250°C 、RF: 300W、系内圧力 1 Torr）により無アルカリ硝子基板上に硅素を $1\mu\text{m}$ 成膜する工程を 10 回繰り返した。その後反応器内部を C_2F_6 10 vol%、 O_2 40 vol%、 N_2 50 vol% ガス（総流量: 500 SCCM）で成膜時と同条件で 20 分間プラズマクリーニングした。その後、反応装置を解体し内部観察を行った結果、電極近傍はクリーニングされていたが、側壁にはアモルファス硅素膜、反応器底部や排気配管中には膜状のアモルファス硅素と粉状のアモルファス硅素化合物、硅フッ化アンモニウム、微量の炭素、フッ素、酸素からなる化合物が堆積していた。

【0009】 実施例1～12、比較例2～3

比較例1と同様にアモルファスシリコンを堆積した装置

をC₂F₆ 10 vol%、O₂ 40 vol%、ClF₃ 10 vol%、N₂ 40 vol%ガス（総流量：500 SCCM）で20分間プラズマクリーニングした。その後反応装置を解体し内部観察をしたが反応器内部、配管内部ともに堆積物は観察されなかった。

【0010】さらにガス組成、圧力を変化させクリーニングを行った結果を表1に記す。

【0011】

【表1】

	クリーニングガス組成(VOL%)					圧力 Torr	堆積物の有無
	C ₂ F ₆	O ₂	ClF ₃	F ₂	N ₂		
実施例2	10	40	0.1	—	49.9	1	無
実施例3	10	40	1	—	49	1	無
実施例4	10	40	20	—	30	1	無
実施例5	10	40	—	0.1	49.9	1	無
実施例6	10	40	—	1	49	1	無
実施例7	10	40	—	10	40	1	無
実施例8	10	40	—	20	30	1	無
実施例9	10	40	10	—	40	0.1	無
実施例10	10	40	10	—	40	10	無
実施例11	10	40	—	10	40	0.1	無
実施例12	10	40	—	10	40	10	無
比較例2	10	40	10	—	40	0.01	有
比較例3	10	40	—	10	40	0.01	有

【0012】比較例4

ジクロルシランとNH₃を原料とした平行平板型プラズマCVD（基板温度350°C、RF：300W、系内圧力1 Torr）により無アルカリ硝子基板上に窒化珪素を1 μm成膜する工程を10回繰り返した。その後反応器内部をC₂F₆ 10 vol%、O₂ 40 vol%、N₂ 50 vol%ガスで成膜時と同条件で20分間プラズマクリーニングした。その後、反応装置を解体し内部観察を行った結果、電極近傍はクリーニングされていたが、側壁にはアモルファス窒化珪素膜、反応器底部や排気配管中には膜状のアモルファスシリコンと粉状のアモルファス窒化珪素、珪化アンモニウム、微量の炭素、フ

ッ素、酸素からなる化合物が堆積していた。

【0013】実施例13～24、比較例5～6

比較例4と同様にアモルファス窒化珪素を堆積した装置をC₂F₆ 10 vol%、O₂ 40 vol%、ClF₃ 10 vol%、N₂ 40 vol%ガスで20分間プラズマクリーニングした。その後反応装置を解体し内部観察を行ったが反応器内部、配管内部ともに堆積物は観察されなかった。

【0014】さらにガス組成、圧力を変化させクリーニングを行った結果を表2に記す。

【0015】

【表2】

	クリーニングガス組成(VOL%)					圧力 Torr	堆積物の有無
	C ₂ F ₆	O ₂	ClF ₃	F ₂	N ₂		
実施例14	10	40	0.1	—	49.9	1	無
実施例15	10	40	1	—	49	1	無
実施例16	10	40	20	—	30	1	無
実施例17	10	40	—	0.1	49.9	1	無
実施例18	10	40	—	1	49	1	無
実施例19	10	40	—	10	40	1	無
実施例20	10	40	—	20	30	1	無
実施例21	10	40	10	—	40	0.1	無
実施例22	10	40	10	—	40	10	無
実施例23	10	40	—	10	40	0.1	無
実施例24	10	40	—	10	40	10	無
比較例5	10	40	10	—	40	0.01	有
比較例6	10	40	—	10	40	0.01	有

【0016】比較例7

WF₆を原料として用いCVDでW膜をステンレス基板上に1μm堆積させる操作を20回繰り返した後、C₂F₆ 10vo1%、O₂ 40vo1%、N₂ 50vo1%ガスで実施例1と同条件で1時間プラズマクリーニングを行った。クリーニング終了後反応器内部を観察したところ、電極近傍は完全にクリーニングされていたが、反応器側壁にはW膜が堆積していた。

【0017】実施例25

WF₆を原料として用いCVDでW膜をステンレス基板上に1μm堆積させる操作を20回繰り返した後、C₂F₆にF₂を10vo1%添加したガスで20分間プラズマクリーニングした。クリーニング後反応器内部を観察したところ電極近傍も反応器側壁も完全にクリーニングできていた。

【0018】比較例8

WF₆を原料として用いCVDでW膜をステンレス基板上に1μm堆積させる操作を20回繰り返した後、CF₄ 10vo1%、O₂ 40vo1%、N₂ 50vo1%ガスで比較例1と同条件で1時間プラズマクリーニングを行った。クリーニング終了後反応器内部を観察したところ、電極近傍は完全にクリーニングされていたが、反応器側壁にはW膜が堆積していた。

【0019】実施例26

WF₆を原料として用いCVDでW膜をステンレス基板上に1μm堆積させる操作を20回繰り返した後、CF₄にF₂を10vo1%添加したガスで20分間プラズマクリーニングした。クリーニング後反応器内部を観察したところ電極近傍も反応器側壁も完全にクリーニングできていた。

【0020】比較例9

比較例1と同様にアモルファスシリコンを堆積した装置をC₂F₆ 10vo1%、O₂ 40vo1%、N₂ 50vo1%ガス（総流量：500SCCM）を基板ホルダー（電極部）温度250°C、反応器壁温度20°Cで20分間プラズマレスクリーニングした。その結果、反応器内側壁には膜状アモルファス珪素、底部には粉状のアモルファス珪素化合物、配管内には粉状のアモルファス珪素化合物が堆積していた。さらに、1時間ガスを流通させたがクリーニングはできなかった。

【0021】実施例27

比較例1と同様にアモルファスシリコンを堆積した装置をC₂F₆ 10vo1%、O₂ 40vo1%、F₂ 10vo1%、N₂ 40vo1%ガス（総流量：500SCCM、圧力：700Torr）を基板ホルダー（電極部）温度250°C、反応器壁温度20°Cで1時間プラズマレスクリーニングした。その後反応装置を解体し内部観察をしたが反応器内部、配管内部ともに堆積物は観察されなかった。また、F₂に代えてClF₃、BrF₃、BrF₅を用いたが同様の結果を得た。

【0022】比較例10

比較例4と同様にアモルファス窒化珪素を堆積した装置をC₂F₆ 10vo1%、O₂ 40vo1%、N₂ 50vo1%ガス（総流量：500SCCM、圧力：700Torr）を基板ホルダー（電極部）温度350°C、反応器壁温度40°C、さらに配管部の温度100°Cで20分間プラズマレスクリーニングした。その結果、反応器内側壁には膜状アモルファス窒化珪素、底部には粉状のアモルファス珪素化合物、配管内には粉状のアモルファス珪素化合物が堆積していた。さらに、1時間ガスを流通させたがクリーニングはできなかった。

【0023】実施例28

比較例4と同様にアモルファス窒化珪素を堆積した装置をC₂F₆ 10vol%、O₂ 40vol%、F₂ 10vol%、N₂ 40vol%ガス（総流量：500SCCM、圧力：700Torr）を基板ホルダー（電極部）温度350°C、反応器壁温度40°C、さらに配管部の温度100°Cで1時間プラズマレスクリーニングした。その後反応装置を解体し内部観察をしたが反応器内部、配管内部ともに堆積物は観察されなかった。また、F₂に代えてC₁F₃、BrF₃、BrF₅を用いたが同様の結果を得た。

【0024】比較例11

比較例7と同様にタングステンを堆積した装置をC₂F₆ 10vol%、O₂ 40vol%、N₂ 50vol%ガス（総流量：500SCCM、圧力：700Torr）を反応器内部温度150°Cで1時間プラズマレスクリーニングしたが、反応器内部のタングステン膜はクリーニングはできなかった。

【0025】実施例29

比較例11と同様にタングステンを堆積した装置をC₂F₆ 10vol%、O₂ 40vol%、F₂ 10vol%、N₂ 40vol%ガス（総流量：500SCCM、圧力：700Torr）を反応器内部温度150°Cで1時間プラズマレスクリーニングした。その後反応装置を解体し内部観察をしたが反応器内部、配管内部ともに堆積物は観察されなかった。また、F₂に代えてC₁F₃、BrF₃、BrF₅を用いたが同様の結果を得た。

【0026】比較例12

WF₆とSiH₄を用いてWS_x膜をシリコン基板上に1μm堆積させる操作を20回繰り返した後、C₂F₆ 10vol%、O₂ 40vol%、N₂ 50vol%ガス（総流量：500SCCM、圧力：700Torr）を反応器内部温度150°Cで1時間プラズマレスクリーニングしたが、反応器内部のWS_x膜はクリーニングはできなかった。

【0027】実施例30

比較例12と同様にしてWS_x膜を堆積した装置をC₂F₆ 10vol%、O₂ 40vol%、F₂ 10vol%、N₂ 40vol%ガス（総流量：500SCCM、圧力：700Torr）を反応器内部温度150°Cで1時間プラズマレスクリーニングした。その後反応裝

置を解体し内部観察をしたが反応器内部、配管内部ともに堆積物は観察されなかった。また、F₂に代えてC₁F₃、BrF₃、BrF₅を用いたが同様の結果を得た。

【0028】実施例31

比較例1と同様にアモルファスシリコンを堆積した装置をC₂F₆ 10vol%、O₂ 40vol%、BrF₃ 10vol%、N₂ 40vol%ガス（総流量：500SCCM）で1時間プラズマクリーニングした。その後反応装置を解体し内部観察をしたが反応器内部、配管内部ともに堆積物は観察されなかった。

【0029】実施例32

比較例1と同様にアモルファスシリコンを堆積した装置をC₂F₆ 10vol%、O₂ 40vol%、BrF₅ 10vol%、N₂ 40vol%ガス（総流量：500SCCM）で1時間プラズマクリーニングした。その後反応装置を解体し内部観察をしたが反応器内部、配管内部ともに堆積物は観察されなかった。

【0030】実施例33

比較例4と同様にアモルファス窒化珪素を堆積した装置をC₂F₆ 10vol%、O₂ 40vol%、BrF₃ 10vol%、N₂ 40vol%ガス（総流量：500SCCM）で1時間プラズマクリーニングした。その後反応装置を解体し内部観察をしたが反応器内部、配管内部ともに堆積物は観察されなかった。

【0031】実施例34

比較例4と同様にアモルファス窒化珪素を堆積した装置をC₂F₆ 10vol%、O₂ 40vol%、BrF₅ 10vol%、N₂ 40vol%ガス（総流量：500SCCM）で1時間プラズマクリーニングした。その後反応装置を解体し内部観察をしたが反応器内部、配管内部ともに堆積物は観察されなかった。

【0032】

【発明の効果】CF₄、C₂F₆のみでCVD装置をクリーニングした場合には、二次的汚染原因となる副生物を発生するが、CF₄、C₂F₆にF₂、C₁F₃、BrF₃、BrF₅を添加したガスを用いてCVD装置をプラズマクリーニングまたはプラズマレスクリーニングすることにより、プラズマ領域外にある反応器側壁や配管中もクリーニングすることができる。